

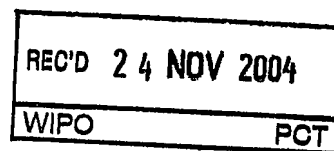
证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2003.09.28

申 请 号: 03160098.0

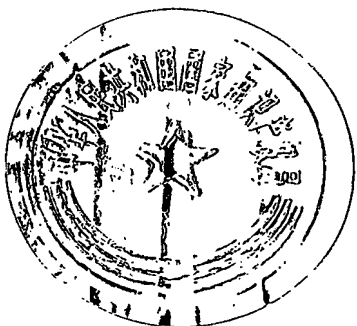
申 请 类 别: 发明



发明创造名称: 一种2, 2 - 二(4 - 羟基苯基)丙烷的制备方法及其所用的脱轻浓缩塔

申 请 人: 中国石油化工股份有限公司

发明人或设计人: 洪定一、周继东、秦金来、李学雷、姚振卫、张洪江、刘翠云、范伟华



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川


2004 年 10 月 22 日

BEST AVAILABLE COPY

权利要求书

1. 一种双酚 A 的制备方法, 包括将苯酚和丙酮与循环物料混合得到缩合反应液 (1) 送入装有缩合催化剂的缩合反应区 (R) 中, 反应后得到含双酚 A 的物料 (2); 将物料 (2) 送入脱轻浓缩塔 (T) 中, 以获得主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 (3), 含水、未反应的丙酮及未反应的部分苯酚的馏分 (4), 主要含双酚 A 和苯酚的馏分 (5); 其特征在于将所得的主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 (3) 作为循环物料, 侧线采出并经换热器 (E1) 降温后送至缩合反应区 (R) 中; 含水、未反应的丙酮及未反应的部分苯酚的馏分 (4) 经换热器 E2 降温后从塔顶排出, 在塔底获得主要含双酚 A 和苯酚的馏分 (5), 进一步分离主要含双酚 A 和苯酚的馏分 (5) 后得到双酚 A 产品。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述反应区 (R) 为 1 台固定床型绝热反应器或者 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器。
3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述反应区 (R) 为 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器时, 侧线采出主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 (3) 只循环至最后一台反应器, 且在其它反应器的每台入口处提供热交换器, 以控制缩合反应温度。
4. 如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于所述反应区 (R) 为 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器时, 苯酚一次加入到第一台反应器中, 丙酮可一次加入到第一台反应器中、也可分成几部分分别加入第一及其以后的所有反应器中; 优选将丙酮分成几部分分别加入第一及其以后的所有反应器中。
5. 如权利要求 1-4 任一项所述, 其特征在于侧线采出为液相。
6. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其特征在于侧线采出用于循环的物料流量与最后一台反应器的进料流量之比为 5:1-15:1 (重量比)。
7. 如权利要求 1-6 任一项所述的方法, 其特征在于将从主要含双酚 A 和苯酚的馏分 (5) 中分离出的苯酚循环至反应区 (R)。
8. 如权利要求 1-7 任一项所述的方法, 其特征在于将馏分 (4) 进一步分离回收其中的苯酚和丙酮, 回收的丙酮和苯酚可循环至反应区 (R)。
9. 如权利要求 1-8 任一项所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩塔 (T) 为负压塔或常压塔, 操作压力为 50-800mmHg (绝压)。
10. 如权利要求 1-9 任一项所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩塔 (T) 为板式塔或填料塔。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩塔(T)为板式塔时, 理论塔板为 4-20 块。
12. 如权利要求 11 的方法, 其特征在于所述物料(2)的进料位置设在板式塔总理论板数的 0-3/5 处(从塔顶计); 侧线采口设在板式塔提馏段的 1/5- 4/5 的位置。
13. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩塔(T)为填料塔时, 物料(2)的进料口之下至少装有 2 段填料, 物料(2) 进料口之上装有 0-1 段填料。侧线采出口设在靠近物料(2)的进料口之下的第 1 段填料与第 2 段填料之间的位置。
14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于若进料口之上装有填料, 则所述填料相当于 1-6 块理论塔板; 在靠近产品(2)的进料口之下的第 1 段填料相当于 2-6 块理论塔板; 在靠近产品(2)的进料口之下的第 1 段填料以外的其它填料总和相当于 2-8 块理论塔板。
15. 如权利要求 10-14 任一项所述的方法, 其特征在于设置有换热器(E3), 换热器(E3)通过管线与塔体底部及塔底出料管线相连, 以形成塔底再沸系统。
16. 如权利要求 10-15 任一项所述的方法, 其特征在于将所述换热器(E2)通过管线与塔体顶部相连, 以形成塔顶回流系统。
17. 如权利要求 1-16 任一项所述的方法, 其特征在于所述催化剂为阳离子交换树脂。
18. 如权利要求 1-17 任一项所述的方法, 其特征在于所述反应区的缩合反应温度为 50-130℃; 所述反应区的反应压力为常压-6 kg/cm²(表压)。
19. 一种处理双酚 A 产品的脱轻浓缩塔, 其为填料塔, 包括塔体、装填于塔体内的填料及设置在塔体上的进料口(b)、塔底出料口(d)、塔顶出料口(a)及侧线采出口(c), 其特征在于进料口(b)之下至少装有 2 段填料, 进料口(b)之上装有 0-1 段填料。侧线采出口(c)设在靠近的进料口(b)之下的第 1 段填料与第 2 段填料之间的位置。
20. 如权利要求 19 所述的方法, 其特征在于若进料口(b)之上装有填料, 则所述填料相当于 1-6 块理论塔板; 在靠近进料口(b)之下的第 1 段填料相当于 2-6 块理论塔板; 在靠近进料口(b)之下的第 1 段填料以外的其它填料总和相当于 2-8 块理论塔板。
21. 如权利要求 19 或 20 所述的方法, 其特征在于设置有换热器(E3), 并将



换热器 (E3) 通过管线与塔体底部及塔底出料口 (d) 相连, 以形成塔底再沸系统。

22. 如权利要求 18-21 任一项所述的方法, 其特征在于设置换热器 (E2), 并将换热器 (E2) 通过管线与塔顶出料 (a) 及塔体顶部相连, 以形成塔顶回流系统。

一种双酚 A 的制备方法及其所用的脱轻浓缩塔

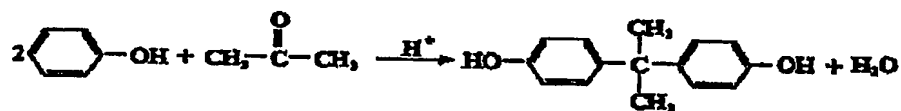
技术领域

本发明涉及一种双酚 A 的制备方法及其所用的脱轻浓缩塔,特别涉及将脱轻浓缩塔的侧线采出馏分循环至缩合反应器的双酚 A 的制备方法及其所用的脱轻浓缩塔。

背景技术

双酚 A 学名为 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,可用于生产环氧树脂和聚碳酸酯等,而聚碳酸酯是一种优质的工程塑料,应用广泛。

双酚 A 是由过量苯酚和丙酮在酸性催化剂作用下脱水缩合而成,反应式如下:



该反应是放热反应,在绝热固定床反应器中,如果没有有效的撤热手段,反应器的温度将有较大幅度的升高,而目前所用的阳离子交换树脂在较高的温度下容易失活,同时反应温度高,反应过程的副反应增加,因此,对绝热固定床反应器要用大量物料冷却,以控制反应温升。如中国专利申请 CN1390819A 公开了一种双酚 A 的制备方法,其中缩合反应在绝热固定床反应器中进行,反应器中装有两段催化床,反应混合物送至反应器,在反应器的两部分催化床间的边界线上接收部分反应混合物并与反应器进料流混合,送至反应器上部,剩余部分从反应器中排出并转移至蒸馏体系中,将丙酮-水-苯酚馏分蒸馏出来,所得残余物为粗双酚 A,粗双酚 A 经过熔融分步结晶得到双酚 A 产品。其缺点是循环物料的水没有脱除,反应液中水的浓度较高,对反应不利。CN1406218A 公开了一种生产双酚 A 的方法,包括将苯酚和丙酮加料到多级反应器,其中将至少两台填充有阳离子交换树脂的固定床型绝热反应器串联排列,并在每台反应器的入口处提供热交换器,且将每台反应器内的温度控制不超过 90℃。该专利申请仅仅指出在每台反应器的入口处提供热交换器以控制反应温度,但在说明书及实施例中并未给出具体控制反应温度的方法。

目前缩合反应催化剂应用最广泛的是阳离子交换树脂,反应所得到的反

2

后液脱除反应产生的水、未反应的丙酮和部分苯酚，经过提浓的反应液送往结晶等后处理过程，得到双酚 A 产品。未反应的苯酚和丙酮经过回收，循环回反应系统。祁喜旺、陈洪钊报道（石油化工 25（9）1996 P620-624）：对于磺酸型酸性离子交换树脂，水是很强的催化减活物质，可以解释为反应中产生的水会与催化剂骨架上的磺酸基团形成较为牢固的氢键网络，占据催化剂的活性中心，对催化剂的活性具有较强的抑制作用，因此反应液中水的浓度越低，对反应越有利。此外，水是反应产物之一，若能除去反应过程中的水，可提高催化剂的反应活性。为此，研究人员对脱除反应过程中的水进行了研究：

CN1118155A、CN1077187A、CN1080914A 提到在多段悬浮床反应塔中进行缩合反应，同时在反应器底部通入惰性气体，将反应产生的水气提脱除。反应液不经过浓缩直接进行结晶，形成双酚 A、苯酚加合物晶体及母液，固液分离后的加合物晶体脱除苯酚得到双酚 A。其缺点在于反应系统中反应器为多段悬浮床反应器，其结构复杂，制造困难，同时需要很多设备，以处理循环惰性气体。

US5,087,767 公开了一种双酚 A 的制备方法，其在双酚 A 制备中通过全蒸发方法从含有丙酮和苯酚的混合液中除去一部分在反应期间产生的水，全蒸发选用选择性透水膜如多孔玻璃、石英、氧化铝和陶瓷膜进行。根据该专利中描述的方法，在反应过程中产生的水可通过全蒸发操作而在与反应同时或与反应交替迅速分离除去，这样，丙酮和苯酚转化率高，双酚 A 收率高。其缺点是分离水的能力并不强。此外，该方法对间歇搅拌反应器是适用的，并不适合连续固定床反应器。

发明内容

本发明的目的在于提供一种苯酚和丙酮缩合制备双酚 A 的方法，采用本发明的方法，可在现有的脱轻浓缩塔上采出侧线馏分，并将除去水的侧线馏分循环至缩合反应器的进料中，这样一方面可利用循环的侧线馏分控制反应温度，同时还降低了反应器中的水含量。

本发明的另一个目的在于提供一种脱轻浓缩塔。

为了达到上述目的，本发明提供了一种双酚 A 的制备方法，包括将苯酚和丙酮与循环物料混合得到缩合反应液 1 送入装有缩合催化剂的缩合反应区 R 中，反应后得到含双酚 A 的物料 2；将物料 2 送入脱轻浓缩塔 T 中，以获得主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 3，含水、未反应的丙酮及未反应的部分

苯酚的馏分 4, 主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5; 其中将所得的主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 3 作为循环物料, 侧线采出并经换热器 E1 降温后送至缩合反应区 R 中; 含水、未反应的丙酮及未反应的部分苯酚的馏分 4 从塔顶排出, 在塔底获得主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5, 进一步分离主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5 后得到双酚 A 产品。

本发明中用于循环的脱轻浓缩塔侧线采出物料的冷却可以用水冷, 或其它物料换热冷却, 或者两种方法结合使用。

本发明所述反应区 R 为 1 台固定床型绝热反应器或者 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器。当所述反应区 R 为 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器时, 侧线采出主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 3 只循环至最后一台反应器, 因为馏分 3 中双酚 A 浓度较高, 返回到其它反应器造成物料的反混严重; 而且在其它反应器的入口处提供热交换器, 以控制缩合反应温度。侧线采出的用于循环的物料流量与最后一台反应器的进料流量之比为 5:1-15:1 (重量比), 该进料流量不包括循环流量。侧线采出用于循环的物料主要用于撤出反应器中反应产生的热, 如果循环量太小, 不能有效的撤出反应热, 造成反应器温升过高, 影响催化剂的活性, 采出量过大, 输送消耗过大。侧线采出馏分优选为液相。

本发明所述反应区 R 为 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器时, 苯酚一次加入到第一台反应器中, 丙酮可一次加入到第一台反应器中、也可分成几部分分别加入第一及其以后的所有反应器中; 优选将丙酮分成几部分分别加入第一及其以后的所有反应器中, 这样可提高各反应器内苯酚的相对浓度, 而同时又使总苯酚与总丙酮之比降低到尽可能低的程度。

已有技术公开的用于丙酮与苯酚缩合的且不溶于反应混合物的固体催化剂均可用于本发明, 对于本发明的连续工艺, 本发明优选阳离子交换树脂做为固体催化剂, 可为未改性的阳离子交换树脂, 如磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物、交联磺化苯乙烯聚合物等; 也可为改性的阳离子交换树脂, 如巯基改性的阳离子交换树脂。还可使用助催化剂提高反应速率、抑制副产物的生成、提高选择性, 如烷基硫醇-甲基硫醇、乙基硫醇以及硫代乙醇酸等。

本发明所述反应区的缩合反应温度为 50-130℃, 若反应温度低于 30℃, 反应速度太慢且要求催化剂的装填量大; 若反应温度高于 160℃, 催化剂容易失活, 反应副产物增加, 双酚 A 的选择性降低, 综合考虑, 所述反应温度优选 60-100℃。所述反应区的反应压力为常压或正压, 一般为常压-6 kg/cm² (表

压,指以大气压为基准量得的压力)。

本发明所述反应区中苯酚与丙酮的摩尔比一般选择为 3:1-30:1,优选 15:1-5:1.如果摩尔比高于 30:1,反应速度太慢。如果摩尔比低于 3:1,会产生更多的副产物双酚 A 的选择性往往降低。

本发明所述脱轻浓缩塔 T 为负压塔或常压塔,操作压力为 50-800mmHg(绝压,指以绝对真空为基准量得的压力)。所述脱轻浓缩塔 T 为板式塔或填料塔。

本发明所述脱轻浓缩塔 T 为板式塔时,理论塔板为 4-20 块,当理论塔板数低于 4 时,很难将轻组分脱除;从理论上讲,分馏塔的理论塔板数越大,分离效果越好,但理论板数过大,其设备费用增加,所以,综合考虑,分馏塔的理论塔板数也不宜太高,一般脱轻浓缩塔的理论板数控制在 4-20 块之间。本发明所述反应物料进料位置设在板式塔总理论板数的 $0-3/5$ 处(从塔顶计);侧线采出口设在板式塔提馏段的 $1/5-4/5$ 的位置,即可将部分苯酚、大部分丙酮和水从塔顶排出,提浓后含苯酚和双酚 A 物料从塔底排出,同时,还可使侧线采出的馏分中含水量很低。

本发明所述脱轻浓缩塔 T 为填料塔时,物料 2 的进料口 b 之下至少装有 2 段填料,物料 2 进料口 b 之上装有 0-1 段填料。侧线采出口 c 设在靠近物料 2 的进料口 b 之下的第 1 段填料与第 2 段填料之间的位置。若进料口 b 之上装有填料,则所述填料相当于 1-6 块理论塔板;在靠近物料 2 的进料口 b 之下的第 1 段填料相当于 2-6 块理论塔板;在靠近物料 2 的进料口 b 之下的第 1 段填料以外的其它填料总和相当于 2-8 块理论塔板。这样可将部分苯酚、大部分丙酮和水从塔顶排出,提浓后含双酚 A 物料从塔底排出,同时,还可使侧线采出的馏分中含水量很低。所用填料可为通用型散装填料或规整填料。

为进一步提浓塔底物料,本发明的板式塔或填料塔设置有换热器 E3,换热器 E3 通过管线与塔体底部及塔底出料管线相连,以形成塔底再沸系统。这样可在提浓塔底物料的同时,使侧线馏分中的水分进一步降低。本发明的板式塔或填料塔还设置换热器 E2,换热器 E2 通过管线与塔顶出料管线及塔体顶部相连,以形成塔顶回流系统,有利于塔内物料有效分离。

脱轻浓缩塔塔顶馏分主要含有丙酮、苯酚和水,已有技术公开的分离苯酚、丙酮和水的方法均可用于本发明,如可用 US3,049,569、CN1390187A、CN1300729A、CN1118155A 等公开的方法分离丙酮、苯酚和水。分离出的丙酮和苯酚可循环至反应区 R。

脱轻浓缩塔塔底的排出的物料主要含有苯酚和双酚 A,已有技术公开的分

离苯酚和双酚 A 的方法均可用于本发明,如可用 US3,049,569、CN1390187A、CN1300729A、CN1118155A 等公开的方法分离苯酚和双酚 A。分离后的苯酚可循环至反应区 R,双酚 A 产品可用于生产环氧树脂和聚碳酸酯等。

本发明还提供了一种处理双酚 A 产品的脱轻浓缩塔,其为填料塔,包括塔体、装填于塔体内的填料及设置在塔体上的进料口 b、塔底出料口 d、塔顶出料口 a 及侧线采出口 c,其特征在于进料口 b 之下至少装有 2 段填料,进料口 b 之上装有 0-1 段填料。侧线采出口 c 设在靠近的进料口 b 之下的第 1 段填料与第 2 段填料之间的位置。若进料口 b 之上装有填料,则所述填料相当于 1-6 块理论塔板;在靠近物料 2 的进料口之下的第 1 段填料相当于 2-6 块理论塔板;在靠近进料口 b 之下的第 1 段填料以外的其它填料总和相当于 2-8 块理论塔板。所述填料塔设置有换热器 E3,并将换热器 E3 通过管线与塔体底部及塔底出料口 d 相连,以形成塔底再沸系统;所述填料塔还设置换热器 E2,换热器 E2 通过管线与塔顶出料口 a 及塔体顶部相连,以形成塔顶回流系统。

本发明的方法采取将脱轻浓缩塔侧线采出物料经过冷却循环回反应器,侧线中主要含苯酚、丙酮和双酚 A,含水量很低,因此,可降低反应器内反应液中水的含量,保证催化剂的活性,提高丙酮的转化率和反应的选择性,并可控制反应器的温升。本发明的脱轻浓缩塔用于与固定床反应器结合连续制备双酚 A 时,与现有固定床反应器连续制备双酚 A 的工艺相比,可在不增加设备的情况下,在同一脱轻浓缩塔实现脱除水和轻组分,并浓缩反应后物料,同时侧线采出含水量很低的馏分循环至最后一个反应器,操作简单,能耗较低。还可根据本发明对现有固定床反应器连续制备双酚 A 的工艺中的脱轻浓缩塔改造,保证催化剂的活性,提高丙酮的转化率和反应的选择性。

附图说明

图 1 为本发明的制备双酚 A 的工艺流程示意图。

图 2 为本发明的一个具体制备双酚 A 的工艺流程示意图。

图 3 为本发明的用于处理双酚 A 的脱轻浓缩塔。

图 4 为本发明的一个具体处理双酚 A 的脱轻浓缩塔。

具体实施方式

下面结合附图和实施例进一步说明本发明,但不局限其范围。

本发明提供了一种双酚 A 的制备方法(参见附图 1),包括将苯酚和丙酮与循环物料混合得到缩合反应液 1 送入装有缩合催化剂的缩合反应区 R 中,反应后得到含双酚 A 的物料 2;将物料 2 送入脱轻浓缩塔 T 中,将所得的主要含

丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 3 作为循环物料,侧线采出并经换热器 E1 降温后送至缩合反应区 R 中;含水、未反应的丙酮及未反应的部分苯酚的馏分 4 经换热器 E2 冷却后从塔顶排出,在塔底获得主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5,进一步分离主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5 后得到双酚 A 产品。本发明所述反应区 R 为 1 台固定床型绝热反应器或者 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器(参见附图 2)。当所述反应区 R 为 2 台以上串联排列的固定床型绝热反应器时,侧线采出主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 3 只循环至最后一台反应器,且在其它反应器的每台入口处提供热交换器(未示出),以控制缩合反应温度。

本发明所述脱轻浓缩塔 T 可为板式塔或填料塔,当为填料塔时(参见附图 3、4),物料 2 的进料口 b 之下至少装有 2 段填料,物料 2 的进料口 b 之上装有 0-1 段填料。侧线采出口 c 设在靠近物料 2 的进料口 b 之下的第 1 段填料与第 2 段填料之间的位置。这样可将含部分苯酚、大部分丙酮和水的馏分 4 经换热器 E2 冷却后从塔顶排出,提浓后含双酚 A 的物料 5 从塔底排出,同时,还可使侧线采出的馏分 3 中含水量很低。为进一步提浓塔底产品。本发明所述填料塔设置有换热器 E3 (参见附图 1、2、4),并将换热器 E3 通过管线与塔体底部及塔底出料口 d 相连,以形成塔底再沸系统;所述填料塔还设置换热器 E2 E2 (参见附图 1、2、4),换热器 E2 通过管线与塔顶出料口 a 及塔体顶部相连,以形成塔顶回流系统,有利于塔内各组分的有效分离。

本发明将用以下实例作进一步说明。本发明的范围不受这些实例的限制。

下述实施例所用的催化剂均为 Purolite CT-124 阳离子交换树脂(Purolite International Limited 生产)。丙酮的转化率与选择性的计算方法如下:

丙酮的转化率=(进料丙酮摩尔流量-出料丙酮摩尔流量)/进料丙酮摩尔流量*100%。

反应的选择性=(出料双酚 A 摩尔流量-进料双酚 A 摩尔流量)/进料丙酮摩尔流量*100%。

实施例 1

采用图 2 所示的工艺流程,将苯酚和丙酮混合物料 1 送入装有缩合催化剂的缩合反应器 R1 中,将反应后得到物料 1a 经冷却并与来自脱轻浓缩塔 T 的物料 3、丙酮混合后得到反应混合物 3a, 3a 送入缩合反应器 R2 中,将反应后得到的物料 2 送入脱轻浓缩塔 T 中,将所得的主要含丙酮、苯酚和双酚 A 的馏分 3 作为循环物料,侧线液相采出并经换热器 E1 降温后送至缩合反应器 R2 中,塔顶馏分经换热器 E2 冷却回流后得到含水、未反应的丙酮及未反应

的部分苯酚的馏分 4，塔底通过换热器 E3 与管线形成再沸系统，在塔底获得主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5，采用结晶法进一步分离主要含双酚 A 和苯酚的馏分 5 后得到双酚 A 产品。

两台反应器均为固定床反应器，结构尺寸和所用催化剂一致，内径 200mm，催化剂装填高度 400mm。

脱轻浓缩塔塔径为 200mm，内装 3 段 θ 网环填料，进料口之上装一段填料，高度为 2m，相当于 4 块理论板，进料口之下的第一段填料的高度为 1m，相当于 2 块理论板，进料口之下的第二段填料的高度为 2m，相当于 4 块理论板。

反应器 R1、R2 及脱轻浓缩塔 T 的操作条件如下：

R1、R2 进料温度为 65°C ，操作压力为 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ （表压）。苯酚进料量为 $3.7\text{kg}/\text{hr}$ ，全部加入第一台反应器 R1 中，第一台反应器 R1 的丙酮进料量为 $0.15\text{kg}/\text{hr}$ ，第二台反应器 R2 的丙酮进料流量 $0.15\text{kg}/\text{hr}$ ，第一台反应器出料冷却到 65°C ，脱轻浓缩塔操作压力为 100mmHg （绝压），侧线采出量为 $40\text{kg}/\text{hr}$ ，控制 R2 的反应温升在 6°C 以内。

反应器和脱轻浓缩塔的各股物流的组成（以重量百分比计）参见表 1。

表 1

序号	名称	苯酚	水	丙酮	BPA	2,4-BPA	其它
1	R1 入口物料 1	96.1	0	3.9	0	0	0
2	R1 出口物料 1a	85.18	1.00	0.7	12.4	0.30	0.42
3	R2 入口物料 3a	75.25	0.20	0.40	22.60	0.50	1.05
4	R2 出口物料 2	73.87	0.30	0.03	24.10	0.60	1.10
5	T 塔顶物料 4	44.70	54.40	0.90	0	0	0
6	T 侧线物料 3	73.98	0.09	0.03	24.2	0.6	1.10
7	T 塔底物料 5	68.09	0	0	29.89	0.71	1.23

第一反应器中丙酮转化率为 83.5%，反应选择性为 92%，第二反应器中丙酮转化率为 86%，反应选择性为 95.5%。

对比例 1

操作及条件同实施例 1，反应器 R2 出口物料 2 的一部分不经过脱水，直接冷却循环到反应器 R2 中，循环量为 $40\text{kg}/\text{hr}$ ，将物料 2 的另一部分送入脱轻浓缩塔，脱轻浓缩塔无侧线采出，各股物料的组成见表 2。

表 2

序号	名称	苯酚	水	丙酮	BPA	2,4-BPA	其它
1	R1 入口物料 1	84.30	1.09	0.39	13.46	0.32	0.44
2	R1 出口物料 1a	83.18	1.19	0.05	14.76	0.35	0.47
3	R2 入口物料 3a	73.92	2.20	0.40	21.98	0.50	1.00
4	R2 出口物料 2	73.05	2.30	0.07	22.95	0.58	1.05
5	T 塔顶物料 4	44.20	54.40	1.60	0	0	0
6	T 塔底物料 5	68.45	0	0	29.70	0.72	1.25

第一反应器中丙酮转化率为 83.5%，反应选择性为 92%，第二反应器中丙酮转化率为 81%，反应选择性为 90%。

由以上对比可知，经过脱水后，反应液中水的浓度由 2.20%降低到 0.40%，明显要低，提高了反应选择性和丙酮转化率。

实施例 2

采用一台固定床反应器，即丙酮、苯酚与来自脱轻浓缩塔的侧线馏分 3 混合形成反应混合物 3a 后直接送入反应器 R2 中，除上述不同外，其它操作同实施例 1。

脱轻浓缩塔进料口之上没有填料，进料口之下第一段填料高度 2m，相当于 4 块理论板，进料口之下第二段填料高度 1m，相当于 2 块理论板。

反应器 R2 及脱轻浓缩塔 T 的操作条件如下：

反应器 R2 的苯酚进料流量为 3.7kg/hr，丙酮进料流量为 0.3kg/hr，进料温度为 75℃，压力为 4kg/cm²（表压），脱轻浓缩塔 T 的操作压力为 130mmHg（绝压），该塔没有回流，侧线采出位置在两段填料之间，侧线采出用于循环的流量为 24kg/hr，控制反应温升在 10℃之内。

反应器和塔的各股物流组成见表 3

表 3

序号	名称	苯酚	水	丙酮	BPA	2,4-BPA	其它
1	R2 入口物料 3a	76.90	0.97	0.56	20.85	0.30	0.42
2	R2 出口物料 2	72.20	1.11	0.09	24.25	0.56	0.99
3	T 塔顶物料 4	62.56	37.14	0.30	0	0	0
4	T 侧线物料 3	74.04	0.089	0.08	24.30	0.54	0.95
5	T 塔底物料 5	67.50	0	0	30.58	0.70	1.22

反应器中丙酮转化率为 87%，反应选择性为 94%。

对比例 2

与实施例 2 基本相同，反应器 R2 循环物料不经过脱水，直接冷却循环到反应器中，循环量为 24kg/hr，脱轻浓缩塔无侧线采出，反应器的出料去脱水，各股物料的组成见表 4

表 4

序号	名称	苯酚	水	丙酮	BPA	2,4-BPA	其它
1	R2 入口物料 3a	76.03	2.15	0.57	20.55	0.29	0.41
2	R2 出口物料 2	74.27	2.29	0.11	21.81	0.55	0.97
5	T 塔顶物料 4	43.68	53.80	2.52	0	0	0
6	T 塔底物料 5	68.45	0	0	29.59	0.71	1.25

反应器丙酮转化率为 85%，反应选择性为 91%

由以上对比可知，经过脱水后，反应液中水的浓度由 2.15%降低到 0.97%，明显要低，提高了反应的选择性和丙酮的转化率。

实施例 3

与实施例 2 基本相同，所用脱轻浓缩塔 T 为三段填料塔，进料口之上装一段填料，高度为 3m,相当于 6 块理论板，进料口之下的第一段填料的高度为 3m，相当于 6 块理论板，进料口之下的第二段填料的高度为 4m，相当于 8 块理论板。

反应器 R2 及脱轻浓缩塔 T 的操作条件如下：

苯酚进料量为 6kg/hr，丙酮进料量为 0.3kg/hr，进料温度为 70℃，压力为 5kg/cm²（表压），塔操作压力为 760mmHg（绝压），侧线采出用于循环的流量为 90kg/hr，控制反应温升在 4℃之内。

反应器和塔的各股物流组成见表 5

表 5

序号	名称	苯酚	水	丙酮	BPA	2,4-BPA	其它
1	R2 入口物料 3a	76.90	0.60	0.36	20.85	0.25	0.40
2	R2 出口物料 2	72.20	0.80	0.06	24.00	0.37	0.85
3	T 塔顶物料 4	87.56	12.15	0.29	0	0	0
4	T 侧线物料 3	74.49	0.069	0.07	24.10	0.39	0.86
5	T 塔底物料 5	68.23	0	0	30.00	0.65	1.12

反应器丙酮转化率为 87%，反应选择性为 96.5%。

实施例 4

与实施例 2 基本相同, 所用脱轻浓缩塔 T 为筛板塔, 塔径为 200mm, 塔板数为 25 块, 塔板效率为 30%。

反应器 R2 及脱轻浓缩塔 T 的操作条件如下:

苯酚丙酮进料流量与实施例 2 相同, 进料温度为 70℃, 压力为 5kg/cm²(表压), 塔操作压力为 60mmHg (绝压), 在塔的第 6 块板进料, 在第 13 块板侧线采出, 用于循环的流量为 40kg/hr, 控制反应温升在 6℃之内。

反应器和塔的各股物流组成见表 6。

表 6

序号	名称	苯酚	水	丙酮	BPA	2,4-BPA	其它
1	R2 入口物料 3a	75.19	0.80	0.46	22.85	0.29	0.41
2	R2 出口物料 2	72.98	1.09	0.08	24.35	0.53	0.97
3	T 塔顶物料 4	62.18	37.54	0.28	0	0	0
4	T 侧线物料 3	73.96	0.078	0.07	24.37	0.54	0.98
5	T 塔底物料 5	67.83	0	0	30.28	0.68	1.21

反应转化率为 87.5%, 丙酮选择性为 95%。

用上述实施例得到的主要含双酚 A 和苯酚的浓缩液, 经过结晶、脱酚处理之后, 得到双酚 A 产品, 产品组成见表 7。

表 7

序号	实施例	BPA	苯酚	色相, APHA	2,4-BPA	灰份	铁
1	实施例 1	99.91	20ppm	15	190ppm	14ppm	<0.1ppm
2	对比例 1	99.90	20ppm	18	190ppm	14ppm	<0.1ppm
3	实施例 2	99.92	18ppm	12	185ppm	13ppm	<0.1ppm
4	对比例 2	99.90	20ppm	20	190ppm	14ppm	<0.1ppm
5	实施例 3	99.93	10ppm	5	150ppm	5ppm	<0.1ppm
6	实施例 4	99.93	12ppm	10	170ppm	10ppm	<0.1ppm

说明书附图

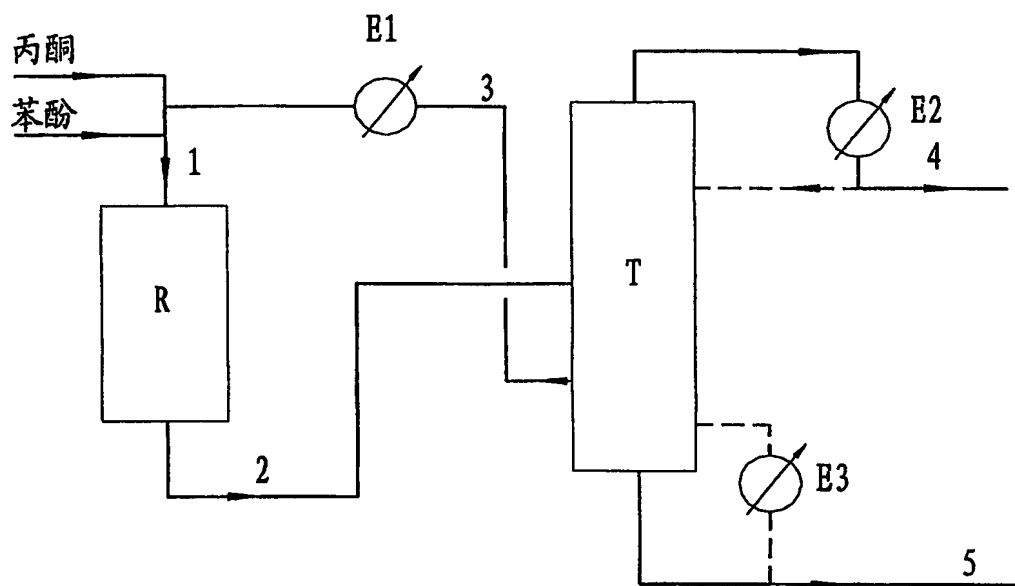


图 1

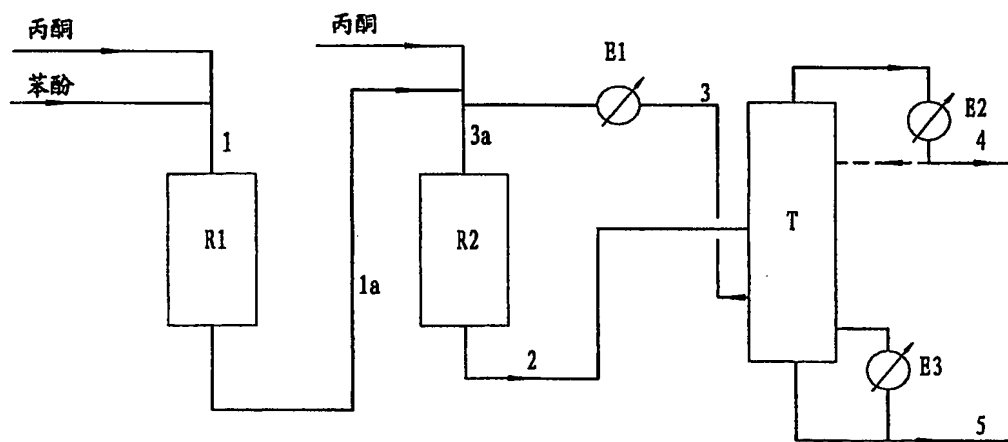


图 2

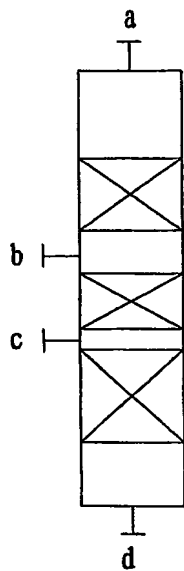


图 3

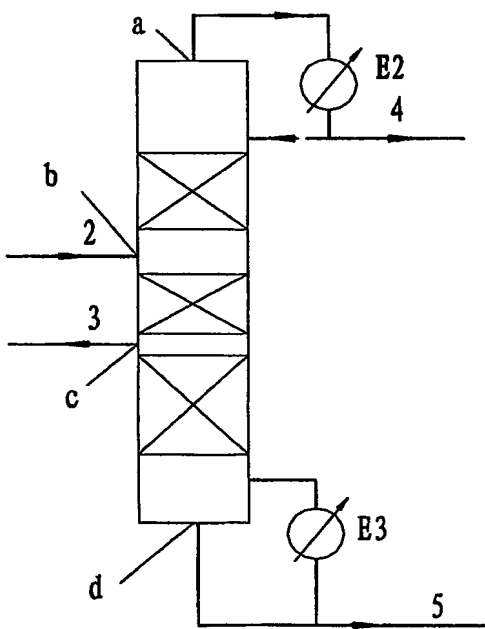


图 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.